

1537782

JC17 Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2005

#1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015841398 **Image available**
WPI Acc No: 2003-903602/200382
XRAM Acc No: C03-257038

A catalytic system containing a platinum hydrosilylation catalyst and organophosphorus catalyst inhibitor used for the crosslinking of heat vulcanizable monocomponent silicone compositions

Patent Assignee: RHODIA CHIM (RHOD); RHODIA CHIM SAS (RHOD)

Inventor: STERIN S; THIRIA R

Number of Countries: 104 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200392890	A2	20031113	WO 2003FR1305	A	20030424	200382 B
FR 2838985	A1	20031031	FR 20025380	A	20020429	200402
FR 2847900	A1	20040604	FR 200215161	A	20021202	200437
AU 2003246862	A1	20031117	AU 2003246862	A	20030424	200442
EP 1499660	A2	20050126	EP 2003747466	A	20030424	200508
			WO 2003FR1305	A	20030424	

Priority Applications (No Type Date): FR 200215161 A 20021202; FR 20025380 A 20020429

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200392890 A2 F 46 B01J-031/00

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NI NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW

Designated States (Regional): AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

FR 2838985 A1 B01J-031/02

FR 2847900 A1 C08K-005/53

AU 2003246862 A1 B01J-031/00 Based on patent WO 200392890

EP 1499660 A2 F C08G-077/08 Based on patent WO 200392890

Designated States (Regional): AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR

Abstract (Basic): WO 200392890 A2

NOVELTY - A catalytic system contains a metallic hydrosilylation catalyst and organophosphorus catalyst inhibitor.

DETAILED DESCRIPTION - The monocomponent silicone composition comprises a polyorganosiloxane bearing ethylenic or acetylenic unsaturations and a polyorganohydrogenosiloxane. The inhibitor compound is either of Formula (I) or of Formula (VIII).

R, R1 - R4=2-30C or preferably 2-12C linear alkyl, an alkyl radical comprising one or two 4-14C or preferably 5-8C cycles, an aryl or alkylaryl radical comprising one or two aromatic 4-14C or preferably 6-8C cycles optionally substituted with one or two 1-12C or preferably 4-12C alkyls.

P(OR)3 (VIII)

R=7-31C alkylaryl, preferably substituted phenyl.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) a method of preparing an additive or catalytic system comprising a metallic hydrosilylation catalyst and an organophosphorus compound inhibiting the action of the catalyst at ambient temperature; and

(2) a method of preparing a monocomponent, hydrosilylation crosslinkable silicone composition comprising the system.

USE - The composition is used in the preparation of polyorganosiloxanes crosslinked by hydrosilylation.

ADVANTAGE - Inhibition of the catalyst and catalytic activity after removal of the inhibition are improved. Distribution of the inhibitor-catalyst system within the polyorganosiloxane composition is improved. The pot life of the composition is extended to at least 3 months.

pp; 46 DwgNo 0/0

Title Terms: CATALYST; SYSTEM; CONTAIN; PLATINUM; HYDROSILYLATION; CATALYST
; CATALYST; INHIBIT; CROSSLINK; HEAT; VULCANISATION; SILICONE;
COMPOSITION

Derwent Class: A26; E11; J04

International Patent Class (Main): B01J-031/00; B01J-031/02; C08G-077/08;
C08K-005/53

International Patent Class (Additional): B01J-031/22; C08L-083/04;
B01J-103-66

File Segment: CPI

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 novembre 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/092890 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 31/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01305

(22) Date de dépôt international : 24 avril 2003 (24.04.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/05380 29 avril 2002 (29.04.2002) FR
02/15161 2 décembre 2002 (02.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92100 Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : STERIN,
Sébastien [FR/FR]; 29, rue Jarente, F-69002 Lyon (FR).
THIRIA, Rémi [FR/FR]; 81, rue Louis Blanc, F-69006
Lyon (FR).

(74) Mandataires : COLOMBET, Alain etc.; CABINET
LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris
Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

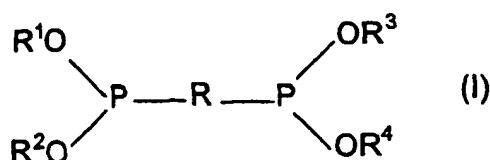
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ASSEMBLY FOR HYDROSILYLATION, METHOD FOR PREPARING SAME AND SILICONE COMPOSITIONS
INCORPORATING SAME

(54) Titre : ENSEMBLE CATALYTIQUE POUR HYDROSILYLATION, SON PROCÉDE DE PREPARATION ET COMPOSI-
TIONS SILICONE L'INCORPORANT



the organo-phosphorus compound, then in mixing the catalyst. The invention also concerns catalytic assemblies, a method for
preparing single-constituent silicone compositions and the resulting compositions.

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing
catalytic assemblies by mixing a metal catalyst capable of
catalyzing a hydrosilylation reaction and an organo-phosphorus
inhibitor of formula (I) or of formula (VIII) $\text{P}(\text{OR})_3$, either by
mixing the inhibitor in a catalyst solution in an unsaturated
silane or siloxane, or by mixing the inhibitor in a gum or oil,
at a temperature higher than the melting or softening point of

(57) Abrégé: Procédé de préparation d'ensembles catalytiques par mélange d'un catalyseur métallique apte à catalyser une réaction
d'hydrosilylation et d'un inhibiteur organo-phosphoré répondant à la formule (I) ou de formule (VIII) $\text{P}(\text{OR})_3$, soit par mélange de
l'inhibiteur dans une solution de catalyseur dans un silane ou siloxane insaturé, soit par mélange de l'inhibiteur dans une gomme ou
huile, à une température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du composé organo-phosphoré, puis mélange du
catalyseur. Ensembles catalytiques, procédé de préparation de compositions silicone monocomposantes et compositions obtenues.

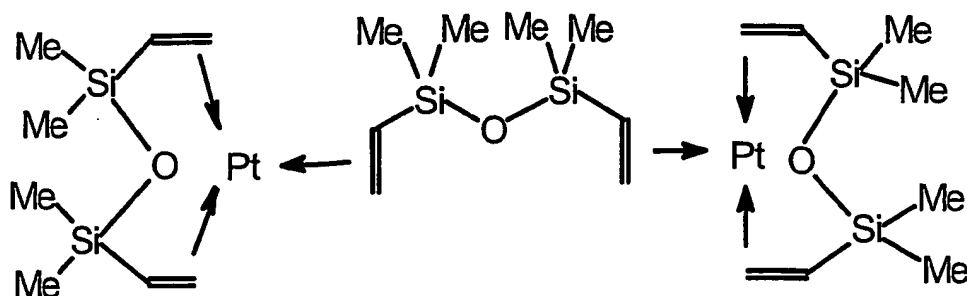
WO 03/092890 A2

ENSEMBLE CATALYTIQUE POUR HYDROSILYLATION, SON PROCEDE DE PREPARATION ET COMPOSITIONS SILICONE L'INCORPORANT

L'invention est relative à de nouveaux inhibiteurs des catalyseurs des réactions d'hydrosilylation impliquant des polyorganosiloxanes (POS) porteurs de motifs Si-H et des POS porteurs d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), ci-après dénommés POS porteurs de motifs Si-[insaturation éthylénique ou acétylénique] et aux ensembles catalytiques obtenus à partir du mélange de ces inhibiteurs et catalyseurs. L'invention concerne aussi des compositions silicone monocomposantes réticulant par des réactions d'hydrosilylation et comprenant un tel inhibiteur ou ensemble catalytique.

L'invention est également relative à des procédés particuliers de mise en œuvre d'inhibiteurs des catalyseurs d'hydrosilylation, à des procédés de préparation de mélanges d'inhibiteurs et catalyseurs, à des procédés de préparation de compositions silicone monocomposantes et aux compositions susceptibles d'être obtenues par la mise en œuvre de ces procédés.

Classiquement les réactions d'hydrosilylation permettant aux silicones de réticuler, sont catalysées par des catalyseurs au platine (US-A-2 823 218, US-A-2 970 150). En pratique, à ce jour, la plupart des réactions industrielles d'hydrosilylation sont catalysées par la solution de Karstedt qui est constituée par des complexes de platine au degré d'oxydation 0 (US-A-3 775 452 et US 3 715 334. La formule générale idéale du complexe de Karstedt est $Pt_2(\text{tétraméthyldivinylsiloxane})_3$:

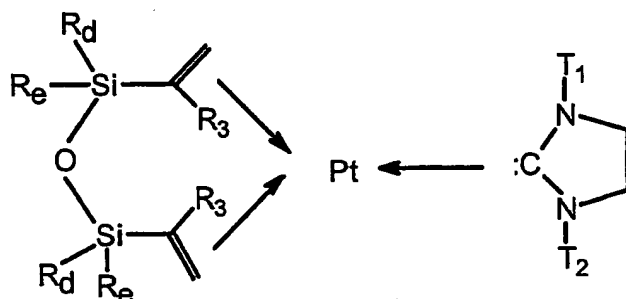


où Me représente méthyle.

Le complexe de Karstedt peut être préparé par mise en contact de 1,3-divinyltétraméthylsiloxane avec de l'acide chloroplatinique (H_2PtCl_6), en présence de $NaHCO_3$ et d'un solvant hydroalcoolique (e.g. isopropanol).

La très forte activité catalytique de ce type de catalyseur, même à température ambiante, est un inconvénient majeur dans le cadre de son utilisation dans les EVC polyaddition, car la réticulation de l'élastomère débute dès que l'ensemble des composants est mis en contact.

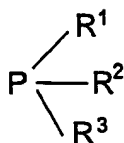
- 5 Des complexes métalliques Pt/carbène plus stables ont été proposés. Ainsi, FR-A-2 801 887 divulgue des complexes métalliques utiles comme catalyseurs d'hydrosilylation, de formule :



dans laquelle :

- 10 R_3 représente un atome d'hydrogène ; un groupe (C_1-C_8) alkyle ; ou un groupe (C_3-C_8) cycloalkyle éventuellement substitué par (C_1-C_4) alkyle ;
 T_1 et T_2 sont identiques et représentent (C_1-C_8) alkyle ou (C_3-C_8) cycloalkyle ;
 R_d et R_e sont identiques et représentent (C_1-C_8) alkyle ou (C_3-C_8) cycloalkyle ;
 (de préférence $T_1 = T_2 = R_d = R_e =$ méthyle).
- 15 Classiquement, pour augmenter la stabilité au stockage à température ambiante (durée de vie en pot) des compositions silicone monocomposantes réticulables par réaction d'hydrosilylation, on a recours à des inhibiteurs de la réticulation qui agissent en masquant l'activité du catalyseur à la température ambiante. L'activité du catalyseur est restituée lorsque l'on augmente la
- 20 température. Des composés organophosphorés ont été proposés.

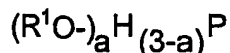
Ainsi US-A-3 188 300 décrit l'utilisation de divers ligands phosphine ou phosphite de formule :



dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont des radicaux alkyl, aryl,

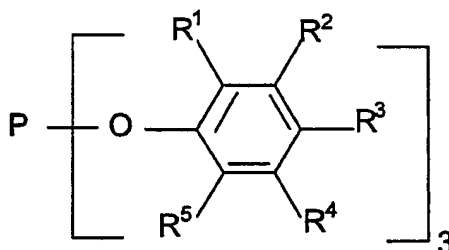
- 25 aralkyl, alkaryl, alcoxy, aryloxy, aralkoxy, alkaryloxy.

US-A-5 380 812 propose des di- et trihydrocarbylphosphines, des oxydes de di- et trihydrocarbylphosphines, des di- et triorganophosphites de formule



et des oxydes de phospholène. Dans la formule ci-dessus, R^1 est un radical hydrocarboné monovalent substitué ou non substitué, par exemple alkyl, aralkyl, alkaryl, et a est 2 ou 3.

On peut encore citer US-A-4 593 084, US-A-5 654 455 et US-A-6 300 455. Ce dernier décrit des ligands phosphites de formule $P(OR)_3$ dans laquelle R est un radical en C_7-C_{31} ou un radical alkaryl. Les ligands préférés sont de formule :



Les phosphines permettent d'inhiber de façon instantanée le platine mais leur affinité pour le platine est telle que le système catalytique finalement obtenu présente une réactivité médiocre. Les phosphites présentent un compromis inhibition/réactivité plus intéressant.

Au delà du choix d'un couple inhibiteur/catalyseur, les propriétés des systèmes catalytiques peuvent dépendre des conditions de leur mise en œuvre et de la dispersion du couple inhibiteur/catalyseur dans la matière silicone.

Dans US 6,300,455 l'inhibiteur organo-phosphoré (composé d) est ajouté dans l'huile silicone vinyliée (composé a) avant addition du catalyseur d'hydrosilylation (composé c), puis le polyhydrogénosiloxane (composé b) est ajouté à son tour.

Mais les composés organo-phosphorés sont de façon générale peu ou pas solubles dans les huiles silicones, ce qui est de nature à engendrer une mauvaise dispersion de ces composés. Il en résulte que la complexation du platine, donc son inhibition, peut être longue à obtenir avec un tel procédé, ce qui expose donc à une homogénéité non optimale et à une réticulation prématurée de la composition finale.

Il serait intéressant de disposer de d'inhibiteurs permettant de concilier un pouvoir inhibiteur élevé et une bonne activité catalytique, et permettant de préparer des compositions monocomposantes ayant une durée de vie en pot (« pot-life ») satisfaisante, e.g. de 1 jour à plusieurs mois. Il serait également
5 intéressant de disposer de modes de mise en œuvre de ces inhibiteurs/catalyseurs, qui soient performants.

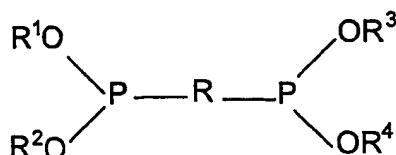
La présente invention a donc pour objectif de répondre à ce besoin en proposant de nouveaux inhibiteurs et plus particulièrement un nouvel ensemble catalytique comprenant un catalyseur et un inhibiteur, l'activité catalytique étant
10 inhibée (non détectable) à température ambiante

Un autre objectif de l'invention est de proposer des procédés de mise en œuvre de couples inhibiteurs/catalyseurs permettant d'assurer dans les meilleures conditions le couplage catalyseur/inhibiteur et/ou la dispersion du catalyseur, de l'inhibiteur et des ensembles catalytiques dans une composition
15 silicone.

Un autre objectif encore de l'invention est de proposer des ensembles catalytiques présentant une facilité de mise en œuvre améliorée, notamment pour leur mélange à des compositions silicone.

Un autre objectif encore de l'invention est de proposer une composition
20 silicone réticulable par hydrosilylation et comportant à titre de catalyseur un tel ensemble catalytique ayant activité inhibée à température ambiante, de façon à permettre la réalisation de compositions monocomposantes comprenant le catalyseur et des composés aptes à réagir à chaud par hydrosilylation de motifs insaturés (e.g. POS SiH/POS Si-alcényle), tout en étant stables à température
25 ambiante pendant de longues périodes (e.g. 1j à plusieurs mois).

La présente invention a donc pour objet une composition ou ensemble catalytique comprenant un catalyseur métallique apte à catalyser une réaction d'hydrosilylation et un inhibiteur répondant à la formule (I) suivante :



30 dans laquelle :

R, R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent un radical alkyl linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryl substitué ou non, notamment :

- un radical alkyl linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,
- 5 - un radical alkyl comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou
- un radical aryl ou alkylaryl, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un
- 10 cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C,

composition ou ensemble dans lequel l'inhibiteur inhibe l'action catalytique du catalyseur. Notamment, l'action catalytique est inhibée à température ambiante, mais peut être restituée par chauffage (e.g. entre 50 et 200° C, plus particulièrement entre 100 et 150° C). Dans la composition ou ensemble, inhibiteur et catalyseur sont complexés. Sans vouloir être lié par la théorie, on pense que la complexation résulte d'interactions entre P et Pt, comme cela sera

20 illustré plus loin. Dans la présente invention, le terme inhibition recouvre une inhibition dite complète, du fait de l'incorporation d'une quantité suffisante d'inhibiteur (notamment avec 1 atome ou de préférence plus d'1 atome de phosphore P pour un atome de métal du catalyseur). Le terme recouvre aussi une inhibition dite incomplète, si la quantité d'inhibiteur incorporée n'est pas

25 suffisante. Dans ce dernier cas notamment, elle pourra être complétée par l'incorporation séparée d'inhibiteur de même nature ou par un autre inhibiteur.

Suivant une mode de réalisation préféré, la composition comprend, en tant que solvant, un composé organosilicique, tel qu'un silane, un siloxane, une huile silicone et/ou une gomme silicone. La composition peut ainsi comprendre

30 un ou plusieurs silanes insaturés et/ou un ou plusieurs siloxanes insaturés comprenant un ou plusieurs motifs siloxane (e.g. de 2 à 200, de préférence de 2 à 30). Il s'agit de préférence de vinylsilanes et/ou de vinylsiloxanes. Plus de

détails quant à leur nature seront donnés plus loin. Les silanes et siloxanes décrits dans US-A3 775 452 et US-A-3 715 334, auxquels il est fait référence plus loin, sont des modalités possibles. La composition peut aussi comprendre une ou plusieurs huiles ou gommes silicone telles que celles qui sont décrites plus loin, et qui recouvrent des espèces alcénylées, notamment vinyliées, et des espèces qui ne le sont pas (e.g. à base de motifs répondant à la formule (V) définie plus loin).

Suivant une modalité particulière, l'invention concerne une composition ou ensemble catalytique comprenant, éventuellement dans un solvant organosilicique tel que décrit ci-dessus, le catalyseur métallique apte à catalyser une réaction d'hydrosilylation et un inhibiteur de formule (I), dans laquelle :

R, R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent un radical alkyl linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryl substitué ou non, notamment :

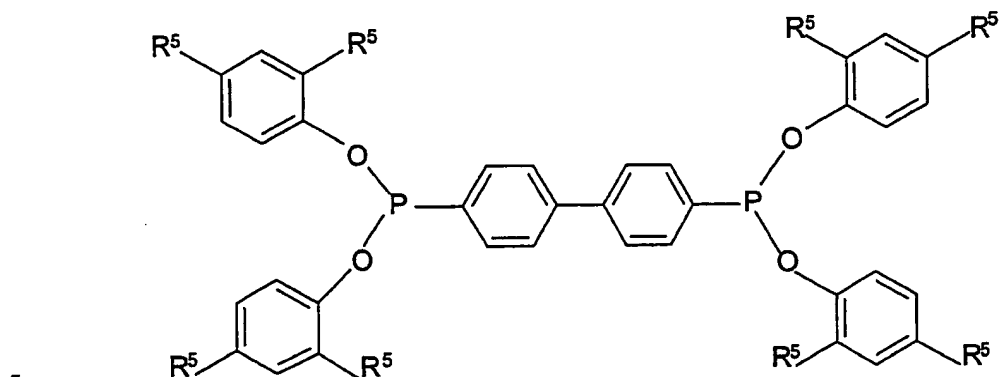
- un radical alkyl linéaire ou ramifié ayant de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,
- un radical alkyl comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou
- un radical aryl ou alkylaryl, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

Ce qui suit s'applique aux différents modes de réalisation et modalités définis ci-dessus. Dans la formule (I), R est avantageusement un radical alkyl cyclique, et encore mieux un radical aryl, notamment le bi-phényl.

R¹, R², R³ et R⁴ sont avantageusement des radicaux alkyl cycliques, et encore mieux des radicaux aryl et de manière plus préférée des radicaux alkylaryl, notamment phényl substitué, e.g. tertio-butyl-phényl. R¹, R², R³ et R⁴ sont de préférence identiques.

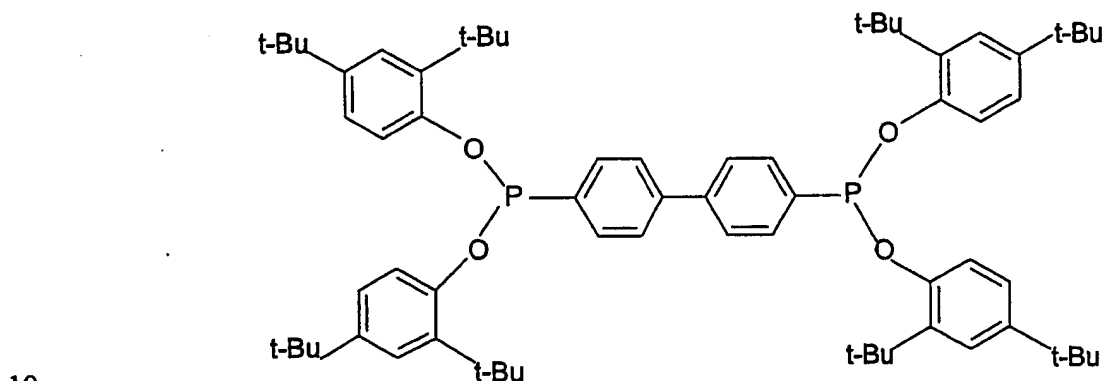
Comme inhibiteur, on préfère les composés à radicaux aryl ou alkyl cycliques pour leur activité inhibitrice de plus longue durée que les composés à radicaux alkyl linéaires ou ramifiés.

Les inhibiteurs préférés répondent à la formule (II) :



dans laquelle les radicaux R^5 , identiques ou différents, de préférence identiques, sont des alkyles linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

L'inhibiteur préféré répond à la formule (III) :



n° de CAS : 38613-77-3

Les ratios molaires métal du catalyseur sur inhibiteur peuvent être compris entre 1/0,5 et 1/10, de préférence entre 1/1 et 1/5.

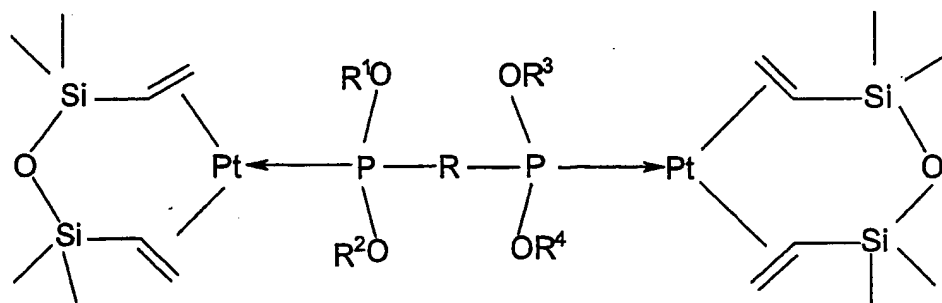
15 Les catalyseurs visés par l'invention comprennent tous les catalyseurs utiles pour l'hydrosilylation de POS porteurs de motifs Si-H et de POS porteurs de motifs Si-[insaturation éthylénique ou acétylénique]. Il peut donc s'agir de composés du platine, du rhodium, de l'iridium, du nickel, du ruthénium et/ou du palladium. Il s'agit plus particulièrement de composés de l'iridium ou encore mieux du platine.

Le composé du platine peut être tout complexe du platine et d'un produit organique, e.g. ceux décrits dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, ou tout complexe du platine et d'organosiloxanes vinyliés, e.g. ceux décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730.

On peut citer l'acide chloroplatinique, un acide chloroplatinique modifié par un alcool, ou encore un complexe de l'acide chloroplatinique avec une oléfine, un aldéhyde ou un vinylosiloxane entre autres. Le brevet US-A-2 823 218 divulgue un catalyseur d'hydrosilylation du type acide chloroplatinique et le brevet US-A-3 419 593 est relatif à des catalyseurs formés par des complexes d'acide chloroplatinique et d'organosilicone du type vinylosiloxane. Des complexes de platine et d'hydrocarbures utiles comme catalyseur d'hydrosilylation sont divulgués par les brevets US-A-3 159 601 et 3 159 602. Le brevet US-A-3 723 497 décrit un acétylacétonate de platine et le brevet US-A-3 220 972 a pour objet des catalyseurs à base d'alcoolate de platine.

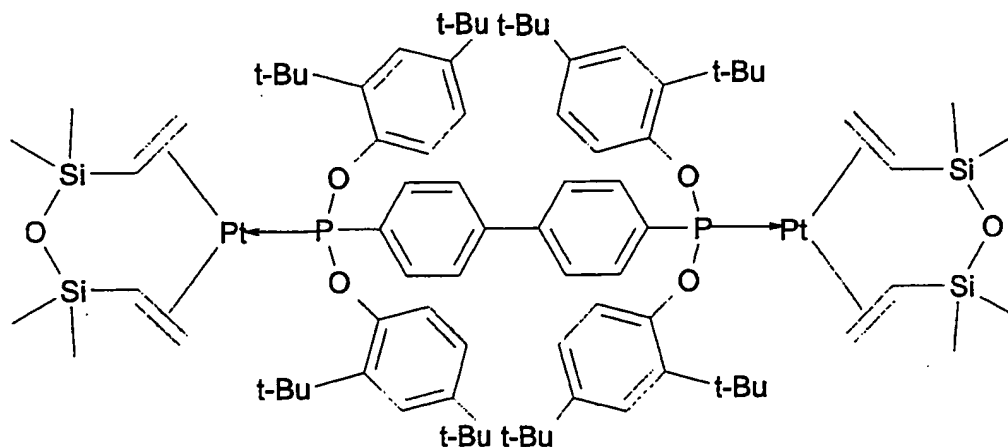
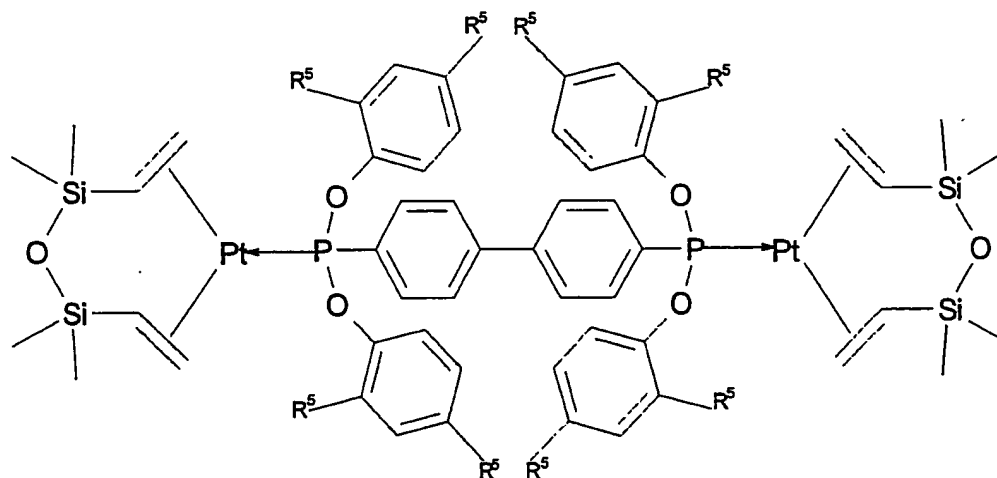
L'invention vise plus particulièrement les complexes platine/siloxane insaturé, en particulier les complexes platine/vinylosiloxane, notamment ceux obtenus par réaction entre un halogénure de platine et un matériau organosilicique insaturé tel qu'un silane insaturé ou un siloxane insaturé, e.g. selon l'enseignement de US-A-3 775 452 et de US-A-3 715 334 auquel l'homme du métier peut se reporter. L'invention s'applique de préférence aux solutions ou complexes de Karstedt.

L'ensemble catalytique selon l'invention comprend un mélange du catalyseur et de l'inhibiteur conduisant à une nouvelle espèce complexe entre ces deux composés. Sans vouloir être lié à la théorie, on pense qu'à partir du complexe de Karstedt et d'un inhibiteur de formule (I), l'espèce nouvelle (I') présente une structure du type :



R, R¹, R², R³ et R⁴ ayant les significations données au regard de la formule (I).

Avec les inhibiteurs de formule (II) et (III), sans vouloir être lié à la théorie, on pense que les espèces nouvelles (II') et (III') ont respectivement les structures 5 suivantes :



Dans les formules (I'), (II') et (III'), les flèches représentent les interactions
10 entre les orbitales des atomes de P et de Pt.

La présente invention a aussi pour objet :

- ces espèces nouvelles,
- l'utilisation d'un composé de formule (I), notamment (II) et de préférence (III), comme inhibiteur d'un catalyseur métallique, notamment au platine, en particulier catalyseur d'hydrosilylation, notamment dans une composition
5 silicone monocomposante réticulant par réaction d'hydrosilylation, et
- l'utilisation des mélanges catalyseur et inhibiteur selon l'invention et de ces espèces nouvelles comme catalyseur dans des compositions catalysées notamment par le platine, en particulier compositions silicone réticulant par des réactions d'hydrosilylation, et plus particulièrement encore les
10 compositions monocomposantes selon l'invention.

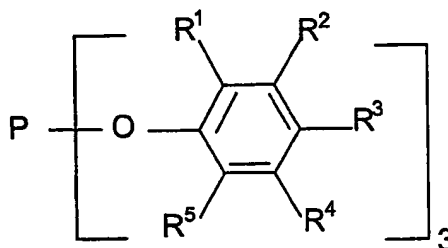
Comme expliqué ailleurs, le catalyseur est inhibé par l'inhibiteur à température ambiante. Son activation peut être induite par élévation de température.

Très avantageusement, les inhibiteurs selon l'invention, e.g. les inhibiteurs
15 de formule (II) et (III) sont solubles dans les silanes insaturés, notamment vinylés tels que le vinyltriméthoxysilane (VTMO) et dans les siloxanes insaturés, e.g. les vinylsiloxanes et dans les solutions platine/silane insaturé et platine/siloxane insaturé, e.g. platine/vinylsiloxane. Il en résulte une plus grande facilité de mise en œuvre lors du mélange avec des huiles silicones. Pour la préparation d'une
20 telle solution catalytique, on peut mélanger la solution de catalyseur et l'inhibiteur jusqu'à dissolution complète de l'inhibiteur. De préférence, on ajoute l'inhibiteur dans la solution de catalyseur.

Afin de conférer aux compositions silicone monocomposantes les meilleures propriétés possibles en termes d'inhibition de la réaction
25 d'hydrosilylation et de durée de vie en pot contrôlée, la demanderesse a mis au point un processus d'élaboration particulier. Un additif ou ensemble catalytique (ou composition catalytique), dans lequel catalyseur et inhibiteur sont présents sous forme de complexe, est d'abord préparé. Le catalyseur se retrouve ainsi inhibé à température ambiante. Cet additif est destiné à être ajouté dans la
30 composition silicone monocomposante dans des conditions assurant une dispersion fine et homogène.

La présente invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'un additif ou ensemble catalytique (ou composition catalytique) comprenant un couple inhibiteur/catalyseur. Ce procédé s'applique aux inhibiteurs de formule (I) et leurs déclinaisons décrites, ainsi qu'à d'autres composés organo-phosphorés efficaces, et en particulier aux inhibiteurs de formule générale (VIII) $P(OR)_3$, dans laquelle R est un radical alkylaryle ayant notamment de 7 à 31 atomes de carbone, de préférence des radicaux phényl substitués, e.g. substitués par des alkyles linéaires ou ramifiés, de préférence identiques, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C, par exemple t-Bu.

Parmi les composés de formule (VIII), ceux répondant à la formule (IX) suivante sont préférés :



dans laquelle R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 , identiques ou différents, représentent H, un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé de formule C_nH_{2n+1} ou insaturé de formule C_mH_{2m-1} , ou un radical de formule C_nF_{2n+1} , avec $n = 1$ à 15, et $m = 3$ à 15, l'ensemble de ces radicaux ne pouvant représenter tous ensemble H. De préférence, R^2, R^4 et R^5 représentent H et R^1 et R^3 représentent des radicaux aliphatiques de préférence identiques, e.g. t-Bu.

Pour les quantités à mettre en œuvre, on peut raisonner en ratio métal du catalyseur sur inhibiteur. Pour les inhibiteurs de type (I), ce ratio peut être compris entre 1/0,5 et 1/10, de préférence entre 1/1 et 1/5. Pour les inhibiteurs de type (VIII), ce ratio peut être compris entre 1/1 et 1/10, de préférence entre 1/2 et 1/5.

Suivant une modalité particulière, on utilise au moins un inhibiteur de formule (I) et au moins un inhibiteur de formule (VIII) (e.g. un inhibiteur de formule (II), notamment (III) et un inhibiteur de formule (IX)). Les quantités d'inhibiteurs peuvent être déterminées pour conserver substantiellement le rapport P de l'inhibiteur/Pt du catalyseur résultant de l'application des ratios énoncés ci-

dessus. Par exemple, les quantités respectives des inhibiteurs sont choisies pour assurer un ratio métal du catalyseur sur phosphore compris entre 1/1 et 1/10.

Dans un premier mode de réalisation du procédé de l'invention (ci-après mode 1), on procède à la préparation d'une solution comprenant le catalyseur et l'inhibiteur, par mélange de l'inhibiteur organo-phosphoré dans le catalyseur en solution dans un silane insaturé, e.g. vinylsilane, ou siloxane insaturé, de préférence siloxane insaturé tel que vinylsiloxane, e.g. dans la solution platine/siloxane insaturé, notamment dans la solution platine/vinylsiloxane, de préférence dans la solution de Karstedt. US-A-3 775 452, auquel l'homme du métier peut se référer, décrit des silanes insaturés et des siloxanes insaturés sous les formules (1), respectivement (2) à (5). US-A-3 715 334, auquel l'homme du métier peut se référer, décrit des vinylsilanes et des vinylsiloxanes sous les formules (1), respectivement (2) à (5). Le contenu de ces brevets US, et notamment la description de leurs formules (1) à (5) décrivant des silanes et siloxanes qui conviennent bien à l'invention, est incorporé ici par référence.

Comme on l'a vu ci-dessus, les inhibiteurs de formule (I), notamment les inhibiteurs de formule (II) et (III), sont solubles dans les silanes et siloxanes insaturés, ce qui permet une solubilisation facile et rapide de ces inhibiteurs dans une solution catalytique, notamment de type siloxanique, e.g. dans la solution de Karstedt, et une inhibition rapide et efficace du catalyseur.

Dans le cas des inhibiteurs de formule (VIII), par exemple (IX), ceux-ci n'étant pas solubles, l'inhibiteur est seulement dispersé dans la solution catalytique. L'inhibition du catalyseur est un peu plus longue à obtenir.

De manière générale, la solution de catalyseur-inhibiteur peut comporter de 0,1 à 15%, de préférence de 5 à 10 %, en poids de platine métal. Le mélange peut être effectué par tout moyen d'agitation classique, e.g. avec un agitateur à pales.

La complexation, c'est-à-dire la formation *in situ* du complexe inhibiteur/catalyseur, est très rapide, notamment de l'ordre de quelques minutes.

Dans un deuxième mode de réalisation (ci-après mode 2), le procédé comprend

- la dispersion de l'inhibiteur organo-phosphoré dans une huile et/ou une gomme silicone,
- le chauffage de l'huile ou de la gomme silicone à une température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement de l'inhibiteur,
- 5 - l'ajout et le mélange du catalyseur.

L'huile ou la gomme silicone est chauffée à la température adéquate avant, pendant et/ou après l'addition du dérivé organo-phosphoré. Suivant une modalité préférée, le composé organo-phosphoré est d'abord dispersé dans l'huile ou gomme maintenue à température inférieure au point de fusion, puis la
10 composition est chauffée à une température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du composé organo-phosphoré.

Le composé organo-phosphoré se disperse rapidement, de façon efficace et homogène dans l'huile ou gomme silicone. On peut généralement considérer qu'une durée de dispersion supérieure à quelques minutes, notamment de l'ordre
15 de 5 min à 1 h, de préférence de 15 min à 30 min, est suffisante.

On porte de préférence la matière silicone à une température supérieure de 1 à 50 ° C, notamment de 5 à 20° C, de préférence de 10 à 20° C, au-dessus de la température de fusion ou de ramollissement du composé organo-phosphoré utilisé. A la température choisie, on maintient une agitation du mélange matière
20 silicone et inhibiteur, pendant une durée suffisante pour assurer une bonne fusion du composé organo-phosphoré dispersé. On peut généralement considérer qu'une durée de chauffage et d'agitation supérieure à quelques minutes, notamment de l'ordre de 5 min à 1 h, de préférence de 15 min à 30 min, est suffisante.

25 Le catalyseur peut ensuite être ajouté à la composition précédemment obtenue. Pour éviter de dénaturer le catalyseur, lorsque cela est nécessaire, la composition précédente est refroidie à une température inférieure au point de dénaturation du catalyseur. De façon générale, on préfère ramener la composition précédente à la température ambiante, e.g. de l'ordre de 25° C.

30 Suivant une disposition préférée de ce mode de préparation, après refroidissement de la composition précédente, notamment à la température

ambiante, la solution ou complexe de Karstedt est additionnée et l'on procède au mélange de l'ensemble.

Le mélange est poursuivi jusqu'à dispersion homogène du catalyseur dans la matière silicone et l'on obtient la formation d'un complexe inhibiteur/catalyseur
5 généré *in situ*, remarquablement dispersé de manière fine et homogène dans la gomme ou huile silicone.

La gomme ou huile silicone, ou un mélange, utilisé pour former cette solution est choisi pour être compatible avec la composition silicone finale. Suivant une modalité préférée, on utilise une huile, gomme ou mélange de
10 viscosité proche ou identique à celle de la composition silicone finale ou de la portion de cette dernière dans laquelle la solution inhibiteur-catalyseur va être d'abord mélangée. On peut notamment utiliser une huile ou gomme identique à ou proche de l'un ou des composés de la composition silicone finale. Ainsi, on peut utiliser une huile ou une gomme à groupe alcényle (alcénylée), de
15 préférence vinylée, telle que du POS A selon l'invention, et plus préférentiellement encore du POS A entrant dans la composition silicone monocomposante visée. On peut aussi utiliser une huile ou une gomme polyorganosiloxane C formée de motifs siloxyle répondant à la formule (V) définie plus loin. Il peut notamment s'agir d'huile ou de gomme polydiméthylsiloxane
20 (PDMS). La viscosité de ces huiles ou gommes non vinylées (non alcénylées) peut aller de quelques mPa/s à quelques millions de mPa/s, le choix pouvant notamment dépendre du type de la composition silicone finale, e.g. RTV, LSR ou EVC, dont il est question infra. Le mélange des ingrédients aux différents stades est réalisé à l'aide d'un dispositif de mélange adapté à la viscosité de l'huile ou
25 gomme utilisée. Pour des viscosités plutôt élevées, comme dans le cas des huiles ou gommes utilisées dans les EVC, il est possible de recourir à un mélangeur à cylindres ou un mélangeur à bras.

Dans les deux modes 1 et 2, il peut être utile d'ajouter à la composition chaque fois obtenue, un ou des ingrédients destinés à faciliter le mélange avec la
30 composition silicone finale. Il peut notamment s'agir d'adapter la viscosité, afin de la rapprocher de celle du constituant ou du mélange de constituants de la matière silicone finale dans lequel on apporte l'additif. Il peut notamment s'agir d'une huile

ou gomme silicone ayant une viscosité compatible avec le POS A. En fonction de la composition silicone, l'homme du métier est parfaitement capable de choisir une huile ou gomme adaptée, notamment adaptée en termes de viscosité, pour diluer la composition d'inhibiteur-catalyseur précédemment obtenue. Suivant une
5 modalité particulière, on emploie une huile ou gomme notamment choisie parmi les huiles ou gommes C définies plus haut, notamment PDMS, ou encore parmi les POS A décrits à propos de la composition silicone.

De préférence, l'additif obtenu selon le mode 1 ou le mode 2, après éventuelle dilution dans une huile ou gomme, comporte de 0,001 à 10 %, mieux
10 de 0,01 à 1 % en poids de platine métal.

De préférence, l'additif ainsi obtenu (mode 1 ou 2) est un simple empâtage destiné à être ensuite ajouté à la composition silicone proprement dite. En d'autres termes, cet additif constitue une fraction de la composition silicone monocomposante finale. Suivant un mode de réalisation avantageux, l'empâtage
15 est à base de l'un des constituants de cette composition et en particulier à base du POS A, ou à base de PDMS.

Les compositions, ou additifs ou ensembles catalytiques obtenus par la mise en œuvre des modes de préparation qui viennent d'être décrits constituent également des objets de la présente invention. Ils comprennent de préférence au
20 moins un inhibiteur de formule (I), (II), (III), (VIII) ou (IX) et un catalyseur conforme à l'invention.

Suivant un premier mode de réalisation, la composition catalytique comprend le catalyseur, l'inhibiteur, et un silane insaturé, ou un siloxane insaturé, comprenant un ou plusieurs motifs siloxane (e.g. de 2 à 200, de préférence de 2
25 à 30), en particulier selon l'enseignement des brevets US-A-3 775 452 et US-A-3 715 334 susvisés. Il s'agit de préférence de vinylsilanes et/ou de vinylsiloxanes. Suivant une disposition particulière, la composition est obtenue à partir d'une solution platine/silane insaturé ou platine/siloxane insaturé, en particulier une solution platine/vinylsiloxane, notamment obtenue par réaction entre un
30 halogénure de platine et un matériau organosilicique insaturé tel qu'un silane insaturé ou un siloxane insaturé, e.g. la solution ou complexe de Karstedt.

Suivant un deuxième mode de réalisation, la composition catalytique comprend le catalyseur, l'inhibiteur, une gomme ou huile silicone, et éventuellement un silane ou un siloxane comme il vient d'être décrit. L'huile ou gomme est de préférence identique à ou proche de l'un ou des composés de la composition silicone finale. De préférence, on utilise une huile ou une gomme à 5 groupe alcényle, de préférence vinylée, telle que du POS A selon l'invention, et plus préférentiellement encore du POS A entrant dans la composition silicone monocomposante visée. On peut aussi avoir une huile ou gomme polyorganosiloxane C, e.g. un PDMS.

10 Suivant une première modalité, la composition catalytique comporte au moins un inhibiteur de formule (I), (II) ou (III), éventuellement associé à un inhibiteur de formule (VIII) ou (IX), et une huile ou gomme à groupe alcényle, de préférence vinylée, de préférence POS A, et/ou une huile ou gomme polyorganosiloxane C, de préférence PDMS.

15 Suivant une deuxième modalité, la composition catalytique comporte, ou est essentiellement constituée de, au moins un inhibiteur de formule (VIII) ou (IX), et une huile ou gomme polyorganosiloxane C, de préférence PDMS.

Dans la composition catalytique, l'inhibiteur inhibe l'action catalytique du catalyseur à température ambiante. En particulier, inhibiteur et catalyseur sont 20 complexés.

L'invention a notamment pour objet un tel additif, dans lequel l'ensemble catalyseur + inhibiteur représente de 0,001 à 40 % en poids, de préférence de 0,01 à 30 %, mieux encore de 0,1 à 20 %.

La présente invention a aussi pour objet une composition silicone réticulable 25 par hydrosilylation, comprenant au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) A porteur d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), au moins un polyorganosiloxane B hydrogéné (ci-après POS B), ainsi que (a) un catalyseur d'hydrosilylation et un inhibiteur de formule (I), (II) ou (III), ou (b) un ensemble catalytique obtenu comme il vient d'être décrit.

30 Par définition, dans toute la présente description, lorsqu'il est dit qu'une composition silicone ou qu'un additif ou ensemble catalytique comprend tel ou tel

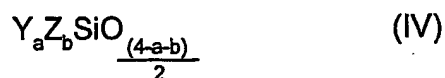
inhibiteur de formule (I), (II), (III), (VIII) ou (IX), il faut entendre de l'inhibiteur libre, de l'inhibiteur complexé au catalyseur, ou un mélange de ces deux espèces.

Suivant la modalité préférée de l'invention, la composition comprend un additif ou ensemble catalytique selon l'invention, de préférence apporté sous la
5 forme d'un empâtage préparé suivant l'un des modes de préparation 1 et 2 définis ci-dessus.

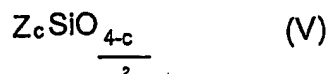
En variante moins préférée, le catalyseur et l'inhibiteur sont ajoutés séparément à la composition silicone. Il est alors préférable de les ajouter dans le POS A ou dans une composition contenant le POS A et un ou plusieurs autres
10 ingrédients, à l'exception du POS B. Le POS B est incorporé après un mélange minutieux du POS A, du catalyseur et de l'inhibiteur et avantageusement après un certain temps de latence. Pour son incorporation, l'inhibiteur peut avantageusement être en solution dans un vinylsiloxane.

L'invention vise aussi bien les compositions silicone de polyaddition
15 vulcanisables à température ambiante RTV (et dont la réticulation peut être accélérée à chaud) que celles dites élastomères vulcanisables à chaud EVC. Elles sont bien connues de l'homme du métier qui peut se référer par exemple aux brevets US-A-3 220 972, US-A-3 284 406, US-A-3 346 366, US-A-3 697 473 et US-A-4 340 730.

20 Comme cela est connu en soi, le POS A peut être notamment formé de motifs siloxyle de formule :

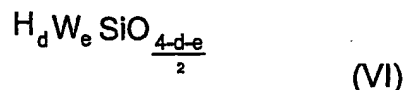


dans laquelle Y est un alcényle en C₂-C₆, de préférence vinyle, Z est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du
25 catalyseur, Z est généralement choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et les groupes aryle tels que xyle, tolyle et phényle, a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3, éventuellement tous les autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

Comme cela est connu en soi, le POS B peut être notamment formé de motifs siloxyle de formule :



5

dans laquelle W est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et répondant à la même définition que Z, d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3, éventuellement tous les autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



10

dans laquelle W a la même signification que ci-dessus, g a une valeur comprise entre 0 et 3.

Ces POS A & B sont par exemple respectivement un polyorganovinylsiloxane et un polyorganohydrogénosiloxane. Les substituants organiques autres que les groupements réactifs vinyle et hydrogène, sont par exemple des méthyles ou des cyclohexyles. Les hydrogènes et les vinyles sont portés par des motifs siloxyles M = [R₃SiO-] et/ou D = [-(R)₂SiO-] et/ou T = [-(R)SiO-]. Ces motifs M, D hydrogénés ou vinylés comportent respectivement chacun un ou plusieurs H ou Vinyle, de préférence un seul.

20

Le nombre de motifs SiH ou SiVi par molécule est de préférence supérieur ou égal à 2. Cela peut notamment représenter de 0,01% à 10 % (de préférence 0,1 à 2 %) de vinyle en poids pour le POS A et de 0,001 % à 5 % (de préférence 0,05 à 2 %) d'hydrogène en poids pour le POS B.

Des POS B appropriés sont les polyméthylhydrogénosiloxanes à extrémités -Si(CH₃)₃ et les polydiméthylsiloxanes à extrémités -Si(CH₃)₂H, les copolymères méthylhydrogénodiméthylsiloxanes à extrémités -Si(CH₃)₂H, les copolymères méthylhydrogénométhylsiloctylsiloxanes, et les polymères méthylhydrogénocyclosiloxanes

En général, les POS A & B ont une masse moléculaire moyenne comprise entre 1.10^2 et 1.10^7 (g/mol).

Pour le POS A, cela englobe notamment, en termes de viscosité dynamique à 25°C :

- 5 o dans le cas de compositions silicones vulcanisables à chaud (EVC) par polyaddition, des POS A ayant notamment une viscosité au moins égale à 5.10^5 mPa.s, de préférence comprise entre 1.10^6 et 1.10^7 mPa.s, et même davantage,
- 10 o dans le cas de compositions silicones vulcanisables à chaud par polyaddition de type élastomères silicones liquides (LSR), des POS A ayant notamment une viscosité de préférence comprise 1.10^4 et 5.10^5 mPa.s, et
- 15 o dans le cas de compositions silicones vulcanisables à température ambiante (la vulcanisation étant accélérée à chaud) par polyaddition ou RTV, des POS A ayant notamment une viscosité comprise entre 100 et 10^4 mPa.s, de préférence entre 1000 et 5000 mPa.s.

Les POS B ont en général une viscosité comprise entre 10 et 10 000 mPa.s, de préférence entre 50 et 1000 mPa.s.

- 20 Suivant une modalité préférée de l'invention, les compositions silicones concernées sont des POS vulcanisables à chaud (EVC) par polyaddition et dans lesquelles les POS A peuvent avoir en pratique une viscosité à 25°C de e.g. 1.10^6 à 5.10^6 mPa.s et les POS B de 10 à 5000 mPa.s, notamment de 50 à 1000 mPa.s (e.g. 300 mPa.s).

- 25 La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76 106 de mai 1982.

- 30 Toutes les viscosités dont il est question dans le présent exposé correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

Suivant une modalité particulière de l'invention, à la composition silicone comprenant les POS A et B et l'ensemble catalytique selon l'invention, on peut rajouter un inhibiteur de formule (I), (II) ou (III), notamment en solution dans un vinylsiloxane, et/ou un autre inhibiteur de réticulation, par exemple de formule
5 (VIII) ou (IX), un alcool acétylénique (FR-A-2 372 874, FR-A-1 528 464), un composé de type maléate (US-A-4 256 870 et US-A-4 530 989) ou un composé de type acétylène dicarboxylate (US-A-4 504 645 et US-A-4 347 346).

Les compositions silicones de l'invention peuvent en outre comprendre des additifs fonctionnels usuels. Comme familles d'additifs fonctionnels usuels,
10 on peut citer :

- les charges,
- les huiles POS hydroxylées utiles comme compatibilisant,
- les promoteurs d'adhérence,
- 15 ▪ les modulateurs d'adhérence,
- les additifs de tenue thermique
- les additifs pour augmenter la consistance
- les pigments,
- les additifs de tenue thermique, de tenue aux huiles, au
20 feu (par exemple les oxydes métalliques).

Les charges éventuellement prévues sont de préférence minérales. Elles peuvent être notamment siliceuses.

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

25 Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leurs mélanges. Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 μm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m^2/g , de préférence comprise entre 150 et 350 m^2/g .

30 Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300 μm et une surface BET inférieure à 100 m^2/g .

De façon pratique mais non limitative, les charges employées peuvent être un mélange de quartz et de silice.

Les charges peuvent être traitées par tout produit approprié.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en oeuvre une quantité de charge comprise entre 10 et 50 % en poids, de préférence entre 20 et 40 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

Plus généralement, sur le plan quantitatif, les compositions selon l'invention renvoient à des proportions standards dans le domaine technique considéré, sachant que l'on doit tenir compte également de l'application visée.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition silicone monocomposante réticulable par hydrosilylation, comprenant au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) A porteur d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), au moins un polyorganosiloxane B hydrogéné (ci-après POS B), au moins un catalyseur d'hydrosilylation et au moins un inhibiteur de formule (I), (II), (III), (VIII) et/ou (IX), procédé dans lequel on apporte l'inhibiteur et le catalyseur sous la forme d'un additif ou ensemble catalytique préalablement préparé selon l'invention, de préférence un empâtage formé du pré-mélange de l'inhibiteur et du catalyseur. En d'autres termes, le catalyseur est introduit sous sa forme inhibée, combinée à l'inhibiteur. Conformément à ce qui a été décrit supra, l'inhibition peut concerner tout ou partie des molécules de catalyseur, selon la quantité d'inhibiteur présent dans l'additif. L'inhibition est de préférence complète.

Cet additif peut être apporté dans le reste de la composition silicone ou dans toute fraction de celle-ci, notamment dans une fraction contenant ou constituée par le POS A, le POS B ou un mélange des POS A et B. On peut

aussi définir le procédé comme incorporant la réalisation de l'additif comme décrit supra, puis l'apport de cet additif dans la composition silicone.

Suivant un premier mode de réalisation de l'invention, on ajoute un additif préparé suivant le mode 1 décrit plus haut (avec ou sans dilution). L'additif est
5 donc issu de la dispersion de l'inhibiteur dans une solution du catalyseur dans un silane ou siloxane insaturé, de préférence vinylsiloxane.

Suivant un deuxième mode de réalisation, on ajoute un additif préparé suivant le mode 2 décrit plus haut (avec ou sans dilution). L'additif est alors issu du mélange de l'inhibiteur dans une huile ou gomme silicone à une température
10 supérieure à la température de fusion ou de ramollissement de l'inhibiteur, puis ajout du catalyseur.

L'additif peut être ajouté avant, pendant ou après addition des autres ingrédients tels que charge minérale, inhibiteur de réticulation, huile POS hydroxylée, ou autres additifs fonctionnels usuels tels que ceux décrits plus haut.

15 Les additifs ou ensembles catalytiques selon l'invention peuvent être facilement mélangés dans cette composition silicone. On peut utiliser les différents moyens de mélange habituellement utilisés dans l'industrie silicone, et notamment les mélangeurs à bras et les mélangeurs à cylindres lorsque la viscosité le nécessite, notamment dans le cas des EVC. L'opération de mélange
20 est poursuivie pour obtenir une dispersion optimale de l'additif ou ensemble catalytique. L'homme du métier est capable de déterminer les conditions optimales.

L'invention a encore pour objet les compositions silicone monocomposantes susceptibles d'être obtenues par la mise en œuvre du
25 procédé de préparation qui vient d'être décrit, compositions qui se caractérisent notamment par une dispersion remarquablement fine et homogène du couple catalyseur/inhibiteur.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé d'hydrosilylation d'un ou plusieurs POS A à l'aide d'un ou plusieurs POS B, caractérisé en ce qu'il
30 consiste à mettre en œuvre une composition silicone telle que définie ci-dessus et à la chauffer à la température de réticulation, généralement entre 50 et 200° C, plus particulièrement entre 100 et 150° C. En fonction de la composition, l'homme

du métier n'a aucune difficulté à déterminer la température optimale pour déclencher l'hydrosilylation.

La quantité relative de composé insaturé et de composé à motif Si-H peut être contrôlée de façon à assurer la réaction de toutes les insaturations avec des
5 liaisons Si-H.

Généralement, le rapport molaire des insaturations aux liaisons Si-H varie entre 1:10 et 10:1.

Selon l'invention la réaction d'hydrosilylation est réalisée en présence d'une quantité catalytique du catalyseur selon l'invention. Par quantité catalytique
10 on entend moins d'un équivalent molaire de platine par rapport à la quantité d'insaturations présentes dans le milieu réactionnel.

De façon générale il suffit d'introduire dans le milieu réactionnel moins de 1000 ppm, de préférence moins de 100 ppm, mieux encore moins de 50 ppm de platine calculé par rapport à la masse totale du composé insaturé et du composé
15 à motifs Si-H.

Les POS A & B, le catalyseur, les composés de formule (I), (II), (III) (VIII) et (IX), ainsi que les autres additifs classiques telles que les charges, sont des commodités parfaitement disponibles accessibles à l'homme du métier.

Les composés de formule (I), (II) ou (III) peuvent être obtenus de manière
20 usuelle par réaction entre (i) un composé di-halogéné X-R-X (X pour un atome d'halogène), R ayant la signification donnée plus haut au regard des formules (I), (II) et (III), et (ii) un excès de PCl_3 , puis par réaction du composé obtenu à l'étape précédente avec les 4 molécules d'alcool $\text{R}'\text{OH}$, permettant de former les groupements R^1 à R^4 des formules (I), (II) et (III). Le produit obtenu peut ensuite
25 être purifié en utilisant les techniques classiques connues de l'homme du métier. Ils peuvent aussi être préparés suivant l'enseignement de US-A-5 109 043.

L'invention va être maintenant décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

EXEMPLES

Exemple 1 : préparation d'une solution catalytique ayant un ratio Inhibiteur (III)/Pt = 0,75 (soit P/Pt = 1,5)

10 g d'une solution de platine de Karstedt contenant 12,6% de Pt en poids (6,46 mmol de Platine) sont placés dans un flacon muni d'une agitation magnétique.

5,01 g (4,85 mmol soit 0,75 équivalent) de l'Inhibiteur (III) selon l'invention sont ajoutés sur la solution précédente sous agitation.

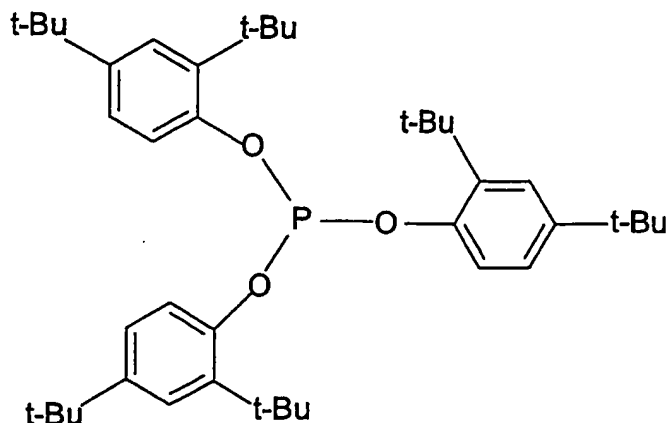
A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation quelques minutes. Une solution catalytique est obtenue contenant 8,4 % de Platine en poids. Cette solution limpide homogène et facilement manipulable est utilisée dans les exemples suivants.

L'analyse RMN de ce mélange réactionnel montre la disparition totale du catalyseur de Karstedt.

Exemple 2 : préparation d'un ensemble catalytique ayant un ratio Inhibiteur (IV)/Pt = 1,5 (soit P/Pt = 1,5)

10 g d'une solution de platine de Karstedt contenant 12,6% de Pt en poids (6,46 mmol de Platine) sont placés dans un flacon muni d'une agitation magnétique.

6,27 g (9,69 mmol soit 1,5 équivalent) d'un inhibiteur selon US-A-6 300 455 sont ajoutés sur la solution précédente sous agitation. Cet inhibiteur de formule (IX) ci-dessus répond plus précisément à la formule (X) ci-dessous :



A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est hétérogène. Il reste hétérogène même après plusieurs minutes d'agitation. Après 3h d'agitation, le

mélange réactionnel devient hétérogène de couleur blanche. L'arrêt de l'agitation entraîne la décantation du solide blanc au fond du flacon.

L'analyse RMN de ce mélange réactionnel montre la disparition totale du catalyseur de Karstedt.

5

Exemple 3 : Composition selon l'invention (toutes les parties sont données en poids).

A/Préparation

10 Dans un pétrin malaxeur à bras en Z, on prépare une base EVC 1 en mélangeant pendant 2 heures à température ambiante (23°C) :

- 100 parties d'un polydiméthylorganosiloxane vinylé contenant dans la chaîne 720 ppm de groupes Vi, et ayant une viscosité de 5 millions de mPa.s à 25°C,
- 33 parties de silice de combustion traitée en surface, de surface spécifique de 60 m² / g,
- 15 • 13 parties d'une silice non traitée de surface spécifique de 150 m² / g
- 6 parties d'un agent de compatibilisation qui est une huile polyorganosiloxane hydroxylée.

A cette préparation, sont additionnés sur cylindres :

- 20 • 0,604 partie d'une huile polydiméthylorganosiloxane contenant 30 % en poids de groupements -SiH, et ayant une viscosité de 30 mPa.s à 25°C
- 2,5 ppm de platine métal apporté sous la forme de l'ensemble catalytique de l'exemple 1.
- 6,25 ppm d'inhibiteur (III) en solution dans un vinylsiloxane.

25

B/Caractérisation de la composition :

- Une fraction de la masse homogène obtenue est utilisée pour mesurer les propriétés rhéométriques de l'élastomère silicone au cours de la vulcanisation à 140° C de la composition polyorganosiloxane.
- 30 • Cette caractérisation est réalisée suivant les normes NF T43015 et ISO 6502. Une éprouvette d'élastomère catalysé est comprimée dans une chambre étanche sous une pression et à une température données. La

chambre est formée de deux demi-chambres, l'une étant soumise à des oscillations de faible amplitude linéaires ou rotatives (disque). Cette action produit dans l'éprouvette une déformation sinusoïdale alternative, linéaire ou en torsion, et une force ou un couple de cisaillement sinusoïdal qui dépendent de la rigidité (module de cisaillement) de l'élastomère. La rigidité de l'éprouvette augmente à mesure que se fait la réaction de vulcanisation ou de polyaddition. La mesure en fonction du temps du couple nécessaire à l'oscillation du disque permet d'obtenir à la fin de la mesure les caractéristiques de vulcanisation de l'élastomère.

Propriétés rhéométriques enregistrées à 140° C :

- ts2 : temps de grillage (Cmin + 2 points) correspondant au temps de vulcanisation
- t50 : temps nécessaire pour obtenir 50 % de la valeur de Cmax
- t90 : temps nécessaire pour obtenir 90 % de la valeur de Cmax
- Cmin : couple élastique minimal appliqué (aussi appelé S'Mini)
- Cmax : couple élastique maximal appliqué (aussi appelé S' Maxi)
- Vmax : vitesse maximale de vulcanisation atteinte.

caractéristiques	valeurs
ts2	20 s
t50	47 s
t90	389 s
Cmin	1 dNm
Cmax	10,7 dNm
Vmax	12,6 dNm/min

Durée de vie en pot

Après 4 semaines de vieillissement à température ambiante, le mélange n'est toujours pas réticulé.

L'ensemble de ces résultats montre que le nouvel ensemble catalytique revendiqué se caractérise par une grande facilité d'utilisation et des propriétés catalytiques (mesurées par rhéométrie) performantes.

5 Exemple 4 : Préparation in-situ, par un procédé à chaud, d'un additif à base d'une matrice silicone, de platine de Karstedt et de l'inhibiteur (III).

4a/ Dans un mélangeur à bras, sont additionné 0,261 g d'inhibiteur (III) dans 100 g d'une base EVC 2 de dureté 35. Après mélangeage pendant 10 minutes, la température du milieu réactionnel est portée à au moins 100° C, température supérieure à la température de ramollissement 75-95° C de l'inhibiteur (III). Après mélangeage pendant 10 minutes, on laisse refroidir le milieu réactionnel à 25° C. Une observation du mélange ne met pas en évidence la présence d'agglomérats dans la matrice élastomère.

4b/ On additionne alors, soit sur mélangeur à cylindres, soit dans un 15 mélangeur à bras, 0,375 g de catalyseur de Karstedt (platine au degré d'oxydation zéro en solution dans une huile silicone vinylée) (10 % en masse de platine).

Remarque : pour l'ensemble des exemples 4 à 10, on a utilisé une base EVC 2 constituée de :

- 20 - 50 parties de polydiméthylorganosiloxane vinylé contenant dans la chaîne 720 ppm de groupes vinyles et ayant une viscosité de 5 millions de mPa.s à 25 °C,
- 50 parties de polydiméthylorganosiloxane vinylé contenant dans la chaîne 120 ppm de groupes vinyles et ayant une viscosité de 5 millions de mPa.s à 25 °C,
- 30 parties de silice de combustion traitée en surface, de surface spécifique de 25 55 m²/g,
- 1,22 parties d'un agent de compatibilisation qui est une huile polyorganosiloxane hydroxylée.

30 Exemple comparatif 5 : Préparation sur un mélangeur à cylindres, par un procédé à froid, d'un additif à base d'une matrice silicone, de platine de Karstedt et d'inhibiteur (III).

Sur un mélangeur à cylindres, sont additionnés 1,305 g d'inhibiteur (III) en poudre dans 500 g de la base EVC 2 de dureté 35. Après incorporation, sont additionnés au goutte à goutte 1,875 g de catalyseur de Karstedt.

- 5 Exemple comparatif 6 : Préparation dans un mélangeur à bras, par un procédé à froid, d'un additif à base d'une matrice silicone, de platine de Karstedt et d'inhibiteur (III).

Le même type d'additif, décrit dans l'exemple 5, a été réalisé en utilisant un mélangeur à bras.

- 10 6a/ 1,048 g d'inhibiteur en poudre sont additionnés dans 400 g de la base EVC 2 de dureté 35. Le mélange est poursuivi pendant 20 minutes.

6b/ 1,5 g de catalyseur de Karstedt sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel.

- 15 Exemples 7 et 8 : Evaluation des différents additifs préparés selon les exemples 4 et 6

Les différents additifs décrits dans les exemples 4 et 6 ont été testés dans une formulation EVC pour l'application monocomposant de polyaddition.

- 20 La composition de cette formulation EVC est la suivante : pour 100 g d'une base EVC 1 selon l'exemple 3, sont additionnées, à l'aide d'un mélangeur à cylindres, 0,94 partie d'huile à $-\text{SiH}$ (440 meq $-\text{SiH}/100$ g d'huile, viscosité 250 mPa.s). Après incorporation, puis la réalisation de 15 passages entre les deux cylindres (amélioration de la dispersion des additifs), est additionné 0,037 partie d'un additif composé de la base EVC 2 de dureté 35 et d'inhibiteur (III) selon les
- 25 exemples 4a et 6a. Après incorporation, puis la réalisation de 15 passages de la composition entre les deux cylindres, 0,267 partie de l'additif composé de la base EVC, d'inhibiteur (III) et de platine de Karstedt (exemples 4 et 6 ci-dessus) est additionné. La quantité en platine est de 1 ppm. Les 15 passages entre les deux cylindres sont également réalisés. Les résultats en terme d'aspect à cru des
- 30 formulations réalisées, des caractéristiques cinétiques et de l'évolution de la formulation après 3 mois à 25° C sont reportés dans le tableau 2.

Exemple 9 : Stabilité des additifs préparés selon l'exemple 4

Afin de suivre la stabilité de ces additifs et la cinétique de complexation entre la platine de Karstedt, on a évalué, en fonction du temps, les additifs préparés selon l'exemple 4. Au travers d'une formulation EVC pour l'application monocomposant de polyaddition identique à celle décrite l'exemple 7, on a suivi, au travers de mesures déterminées par rhéométrie, la complexation du platine par l'inhibiteur et la stabilité de cet additif (tableau 3).

Discussion des résultats obtenus avec les exemples 4 à 9

Les additifs préparés à froid à partir de l'inhibiteur (III) et du platine de Karstedt (exemples 5 et 6) présentent des agglomérats dont les diamètres moyens varient suivant le type d'outil utilisé (tableau 1). Il en résulte que ces additifs ne sont pas aussi performants que l'additif préparé à chaud selon l'exemple 4 (tableau 2). Ces formulations EVC monocomposantes additivées selon les exemples 5, 6 restent cependant stables après trois mois de vieillissement.

Pour l'additif préparé selon l'exemple 4, on ne note pas de problème dû à l'incorporation de l'inhibiteur, puis du platine de Karstedt. L'additif à cru est homogène. Il ne présente pas de défauts (tableau 1). La formulation EVC monocomposante additivée par ces additifs est stable après 3 mois de vieillissement et on n'observe pas d'altération de la qualité des pièces (tableau 2). Le suivi, par rhéométrie, de la complexation entre l'inhibiteur et le platine de Karstedt montre que cette complexation est extrêmement rapide. Les valeurs obtenues à 0 jour sont du même ordre que celles obtenues après 18 jours. D'ailleurs, les valeurs sur cette période sont homogènes, ce qui indique une stabilité de l'additif (tableau 3).

Conclusion :

La mise en œuvre du procédé à chaud permet d'obtenir des additifs dont les espèces actives sont parfaitement dispersées. La bonne qualité de ces additifs va de paire avec une bonne qualité et une bonne stabilité des formulations EVC monocomposantes finales.

Tableau 1 : caractéristiques, à cru, des additifs réalisés

	<u>exemple</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
	<u>Système</u>	<u>Inhibiteur (III), Platine de Karstedt</u>		
<u>Préparation de l'additif</u>	<u>Mise en Oeuvre</u>	<u>Mélangeur à bras</u>	<u>Mélangeur à cylindres</u>	<u>Mélangeur à bras</u>
	<u>Phase d'incorporation</u>	<u>Pas de problème</u>	<u>Pas de problème</u>	<u>Pas de problème</u>
<u>Aspect de l'additif après réalisation</u>		<u>homogène</u>	<u>Hétérogène, agglomérats de diamètre de 0,5 à 0,8 mm</u>	<u>Hétérogène, agglomérats de diamètre de 0,3 à 0,5 mm</u>

5 **Tableau 2 : caractéristiques des formulations EVC monocomposantes selon les exemples**

	<u>Exemple</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
	<u>Additif engagé</u> <u>Caractéristiques</u>	<u>Exemple 4</u> <u>Inhibiteur (III), platine de Karstedt</u> <u>Mélangeur à bras</u>	<u>Exemple 6</u> <u>Inhibiteur (III), platine de Karstedt</u> <u>Mélangeur à bras</u>
<u>Aspect des pièces après cuisson 8 min à 140° C</u>		<u>Pas de défauts, homogènes</u>	<u>Zones sous-réticulées, présence de gels</u>
<u>Caractéristiques rhéologiques</u>	<u>ts2</u>	<u>30</u>	<u>30</u>
	<u>t50</u>	<u>52</u>	<u>55</u>
	<u>t90</u>	<u>428</u>	<u>438</u>
	<u>Cmin</u>	<u>1,59</u>	<u>1,82</u>

	<u>C_{max}</u>	<u>9,15</u>	<u>9,02</u>
	<u>V_{max}</u>	<u>8,2</u>	<u>7,1</u>
<u>Evolution de la formulation à cru après</u> <u>3 mois</u>		<u>Bonne</u> <u>replastification</u>	<u>Bonne</u> <u>replastification</u>

Tableau 3 : Evolution de l'additif préparé selon l'exemple 4**Evaluation des formulations EVC monocomposantes correspondantes**

Age de l'additif de l'exemple 4	0j	1j	2j	5j	6j	18j
ts 2 (sec.)	24	25	24	23	25	26
t50 (sec.)	53	51	46	46	57	54
t90 (sec.)	412	426	411	403	439	410
Cmin (dNm)	1,04	0,99	0,97	0,93	0,97	1,02
Cmax (dNm)	8,46	7,88	7,47	7,70	8,02	8,20
Vmax (dNm/Min)	8,6	8,8	7,47	7,70	8,02	8,3

5

Exemple 10 : Préparation de complexes catalyseur-inhibiteur (III) ou (X)**Catalyseur 1 :**

10 A 3,6 g de catalyseur de Karstedt à 12 % en poids de platine dans le divinyltétraméthylidisiloxane (DVTMS) sont ajoutés à la spatule sous agitation magnétique vigoureuse 1,32 g du composé (III) (de telle sorte que le ratio molaire P/Pt = 1,2). Après quelques minutes, une solution fluide homogène (C1) facilement manipulable est obtenue. Elle contient 7,65 % de platine en poids et elle est utilisée directement dans les exemples qui suivent.

15

Catalyseur 2 :

A 4,3 g de catalyseur de Karstedt à 10 % en poids de platine dans le DVTMS sont ajoutés à la spatule sous agitation magnétique 1,7 g du composé (X) (de telle sorte que le ratio molaire P/Pt = 1,2). Après quelques minutes, un mélange

réactionnel hétérogène (C2) est obtenu. Il contient 7,2 % de platine en poids et il est utilisé directement dans les exemples qui suivent.

Exemple 11 : Evaluation de la qualité d'inhibition procurée par C1 et C2

- 5 Un système réactionnel est préparé en mélangeant 20 grammes d'un organovinylpolysiloxane de viscosité 230 mPa.s et contenant 0,61 % de vinyles en poids, le mélange catalyseur C1 ou C2 de façon à obtenir 80 ppm en poids de platine dans le mélange final ; puis 5,4 grammes d'un organohydrogénosiloxane de viscosité 300 mPa.s et contenant 0,17 % en poids d'hydrogène sont ajoutés.
- 10 Ce mélange réactionnel final est homogénéisé par agitation pendant 5 minutes.

Pour apprécier la qualité de l'inhibition, le temps de gel t_{gel} correspondant au temps de prise en masse du mélange réactionnel est mesuré à température ambiante. La réactivité comparée des deux systèmes est évaluée par DSC (Differential Scanning Calorimetry).

15

Mélange Catalyseur	t_{gel}	DSC		
		t_{pic} (°C)	$t_{endset} - t_{onset}$ (°C)	ΔH° (kJ/mol)
C1	> 24 heures	104	12	20,7
C2	> 24 heures	109	19	20,4

Exemple comparatif 12 :

- Un système réactionnel est préparé en mélangeant 20 grammes d'un organovinylpolysiloxane de viscosité 230 mPa.s et contenant 0,61 % de vinyl en poids, la quantité d'inhibiteur organo-phosphoré (III) ou (X) requise pour obtenir un ratio P/Pt de 1,2, puis le catalyseur de Karstedt (solution à 14,3 % de platine dans le DVTMS) de façon à obtenir 80 ppm en poids de platine dans le mélange final. Ce mélange est agité pendant 10 minutes à température ambiante, puis 5,4 grammes d'un organohydrogénosiloxane de viscosité 300 mPa.s et contenant
- 20 0,17 % en poids d'hydrogène sont ajoutés. Ce mélange réactionnel final est
- 25 homogénéisé par agitation pendant quelques minutes.

Pour apprécier la qualité de l'inhibition, le temps de gel correspondant au temps de prise en masse du mélange réactionnel est mesuré à température ambiante.

Inhibiteur	t_{gel}
(III)	< 5 minutes
(X)	< 5 minutes

5

Les exemples 11 et 12 montrent que :

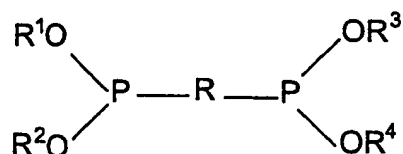
- pour obtenir une inhibition performante, il est préférable d'incorporer le platine sous une forme pré-complexée plutôt que de réaliser cette complexation directement dans le mélange réactionnel final.
- L'inhibiteur de type (III) conduit à des systèmes catalytiques homogènes dans le DVTMS ce qui facilite grandement leur utilisation.
- Les réactivités des deux systèmes catalytiques sont comparables.

10

- 15 Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition silicone monocomposante,
 5 réticulable par hydrosilylation, comprenant au moins un polyorganosiloxane (POS) A porteur d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), au moins un polyorganohydrogénosiloxane (POS) B, un catalyseur d'hydrosilylation et un inhibiteur qui est un composé organo-phosphoré inhibant l'action du catalyseur à température ambiante, caractérisé en ce que
 10 l'on apporte l'inhibiteur et le catalyseur sous la forme d'un additif formé du pré-mélange du catalyseur d'hydrosilylation et de l'inhibiteur, et en ce que l'inhibiteur répond à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

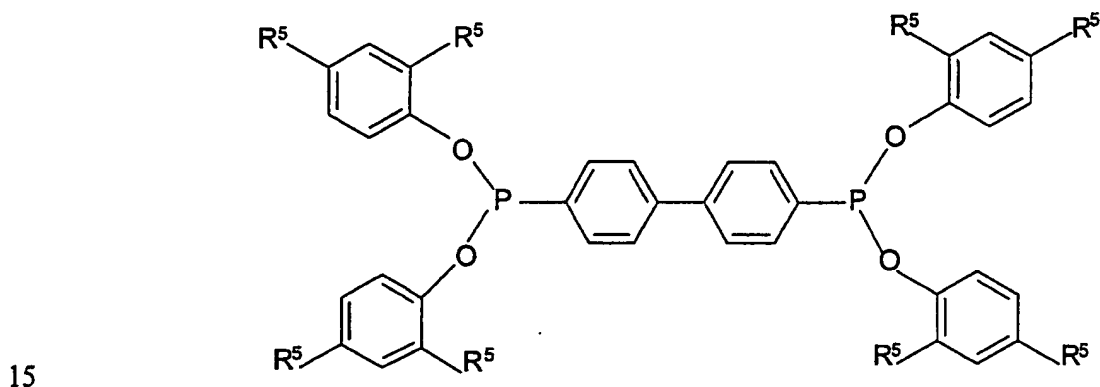
- 15 R, R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent un radical alkyl linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryl substitué ou non, notamment :
- i. un radical alkyl linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,
 - 20 ii. un radical alkyl comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou
 - iii. un radical aryl ou alkylaryl, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un
 - 25 cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C,

ou bien l'inhibiteur répond à la formule (VIII) $P(OR)_3$ dans laquelle R est un radical alkylaryl ayant notamment de 7 à 31 atomes de carbone, de préférence des radicaux phényl substitués.

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule (I) R est un radical alkyl cyclique ou un radical aryl, de préférence le bi-phényl.

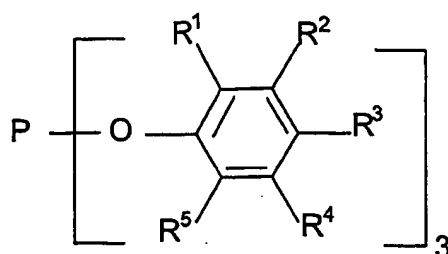
10 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce dans la formule (I) que R^1 , R^2 , R^3 et R^4 sont des radicaux alkyl cycliques, des radicaux aryl ou des radicaux alkylaryl, de préférence des radicaux phényl substitués.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'inhibiteur répond à la formule (II) :



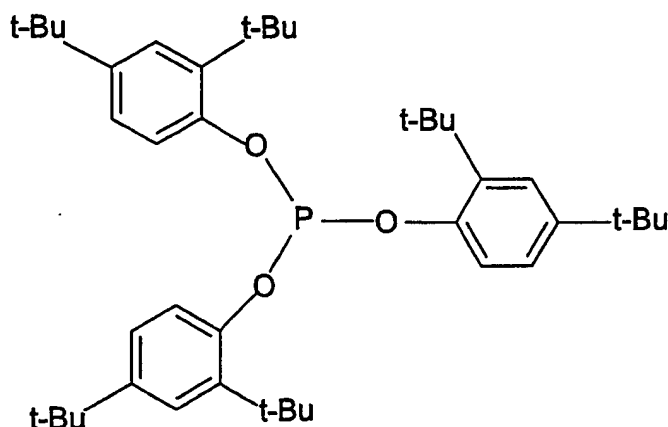
dans laquelle les radicaux R^5 , identiques ou différents, de préférence identiques, sont des alkyles linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C, et de préférence représentent t-Bu.

20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'inhibiteur répond à la formule (IX) :



dans laquelle R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 , identiques ou différents, représentent H, un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé de formule C_nH_{2n+1} ou insaturé de formule C_mH_{2m-1} , ou un radical de formule C_nF_{2n+1} , avec $n = 1$ à 15, et $m = 3$ à 15, l'ensemble de ces radicaux ne pouvant représenter tous ensemble H.

6. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'inhibiteur est :



10

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur est un complexe platine/siloxane insaturé, notamment platine/vinyle siloxane, de préférence un complexe de Karstedt.
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'additif est issu de la dispersion de l'inhibiteur dans une solution du catalyseur dans un silane ou un siloxane insaturé, de préférence vinyilsiloxane.
- 20 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'additif est issu de la dispersion de l'inhibiteur dans une solution catalytique platine/siloxane

insaturée, en particulier platine/vinylsiloxane, de préférence solution de Karstedt.

- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'additif est issu du mélange de l'inhibiteur dans une huile ou gomme silicone à une température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement de l'inhibiteur, puis ajout du catalyseur.
- 10 11 Procédé de préparation d'un additif ou ensemble catalytique comportant un catalyseur métallique d'hydrosilylation et un composé organo-phosphoré inhibant l'action catalytique du catalyseur à la température ambiante, caractérisé en ce que le composé organo-phosphoré est ajouté dans une huile ou gomme silicone, et la dispersion du composé organo-phosphoré dans cette huile ou gomme silicone est réalisée à une
- 15 température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du composé organo-phosphoré, puis le catalyseur est mélangé dans la composition obtenue précédemment.
- 20 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le composé organo-phosphoré est d'abord dispersé dans l'huile ou gomme, puis le mélange est chauffé à une température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement du composé organo-phosphoré.
- 25 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le catalyseur est mélangé à la composition formée de l'huile ou gomme silicone et de l'inhibiteur organo-phosphoré, après refroidissement de cette composition, notamment à la température ambiante.
- 30 14. Procédé de préparation d'un additif ou ensemble catalytique comportant un catalyseur métallique d'hydrosilylation et un composé organo-phosphoré inhibant l'activité catalytique du catalyseur à la température ambiante, dans lequel le catalyseur se présente sous la forme d'une

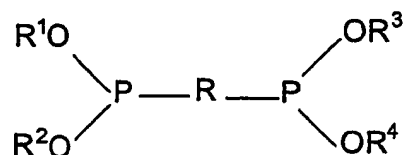
solution ou dispersion du catalyseur métallique dans un silane ou siloxane insaturé, de préférence vinylsiloxane, caractérisé en ce que l'on mélange le composé organo-phosphoré dans cette solution de catalyseur métallique.

5

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que le catalyseur est une solution platine/silane insaturé ou platine/siloxane insaturé, en particulier platine/vinylsiloxane et de préférence la solution de Karstedt.

10

16 Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que le composé organo-phosphoré est choisi parmi les composés organo-phosphorés de formule (I) :



15

dans laquelle :

R, R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent un radical alkyl linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryl substitué ou non, notamment :

20

iv. un radical alkyl linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,

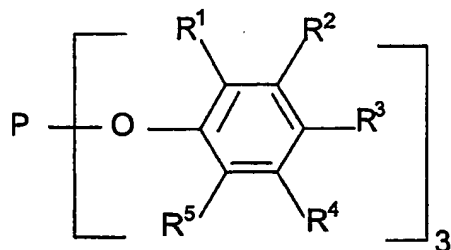
v. un radical alkyl comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou

25

vi. un radical aryl ou alkylaryl, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C,

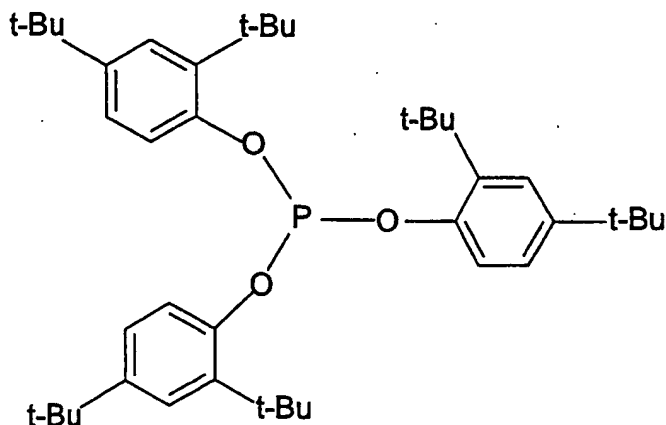
ou bien l'inhibiteur répond à la formule (VIII) $P(OR)_3$ dans laquelle R est un radical alkylaryl ayant notamment de 7 à 31 atomes de carbone, de préférence des radicaux phényl substitués.

- 5 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'inhibiteur répond à la formule (IX) suivante :



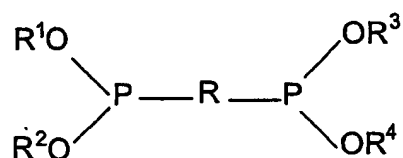
- 10 dans laquelle R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 , identiques ou différents, représentent H, un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé de formule C_nH_{2n+1} ou insaturé de formule C_mH_{2m-1} , ou un radical de formule C_nF_{2n+1} , avec $n = 1$ à 15, et $m = 3$ à 15, l'ensemble de ces radicaux ne pouvant représenter tous ensemble H.

- 15 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'inhibiteur répond à la formule (X) suivante :



- 20 19. Additif comportant un catalyseur d'hydrosilylation et un composé organophosphoré inhibant l'action catalytique du catalyseur à la température ambiante, susceptible d'être obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 18.

20. Ensemble catalytique comprenant, dans un solvant organosilicique tel qu'un silane insaturé, un siloxane insaturé, une huile silicone ou une gomme silicone, un catalyseur métallique apte à catalyser une réaction d'hydrosilylation et un inhibiteur répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

R, R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent un radical alkyl linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryl substitué ou non, notamment :

- i. un radical alkyl linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,
- ii. un radical alkyl comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou
- iii. un radical aryl ou alkylaryl, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C,

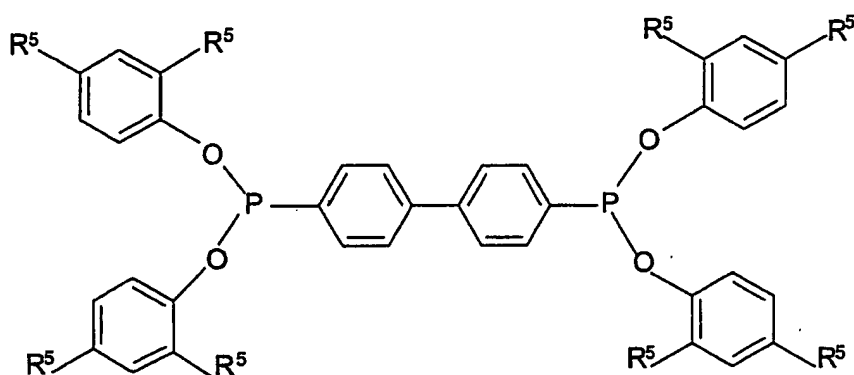
dans lequel l'inhibiteur inhibe l'action catalytique du catalyseur à la température ambiante.

21 Ensemble catalytique selon la revendication 20, caractérisé en ce que R est un radical alkyl cyclique ou un radical aryl, de préférence le biphenyl.

22. Ensemble catalytique selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que R¹, R², R³ et R⁴ sont des radicaux alkyl cycliques, des radicaux

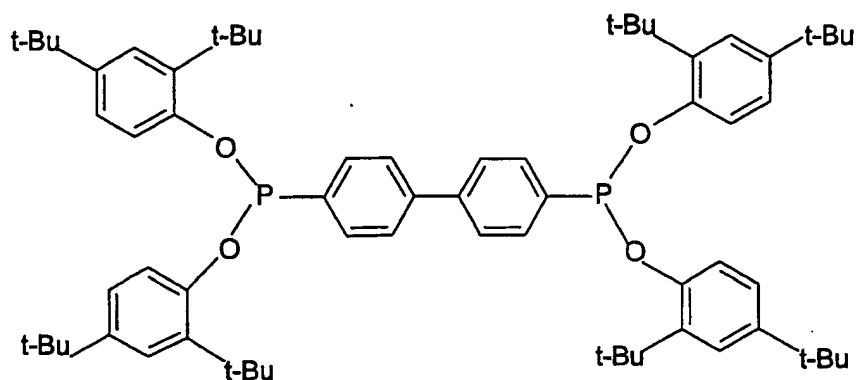
aryl ou des radicaux alkylaryl, de préférence des radicaux phényl substitués.

23. Ensemble catalytique selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'inhibiteur répond à la formule (II) :



dans laquelle les radicaux R^5 , identiques ou différents, de préférence identiques, sont des alkyles linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

24. Ensemble catalytique selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'inhibiteur répond à la formule (III) :



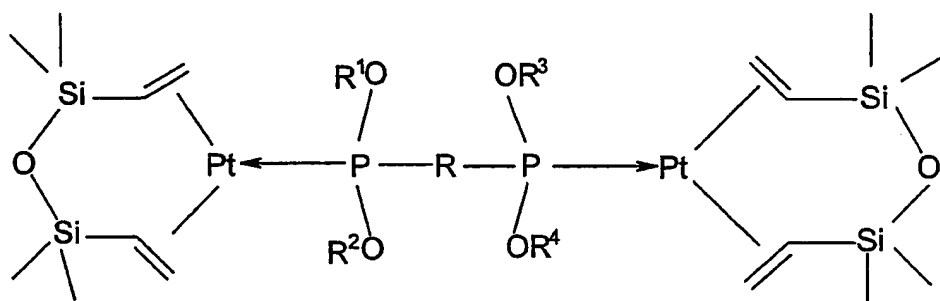
25 Ensemble catalytique selon l'une quelconque des revendications 20 à 24 caractérisé en ce que les ratios molaires métal du catalyseur sur inhibiteur sont compris entre 1/0,5 et 1/10, de préférence entre 1/1 et 1/5.

26 Ensemble catalytique selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur au platine.

5 27 Ensemble catalytique selon la revendication 26, caractérisé en ce que le catalyseur est un complexe platine/siloxane insaturé, de préférence platine/vinylsiloxane.

10 28 Ensemble catalytique selon la revendication 26, caractérisé en ce que le catalyseur est un complexe de Karstedt.

29 Ensemble catalytique comprenant l'espèce chimique suivante :



15 dans laquelle :

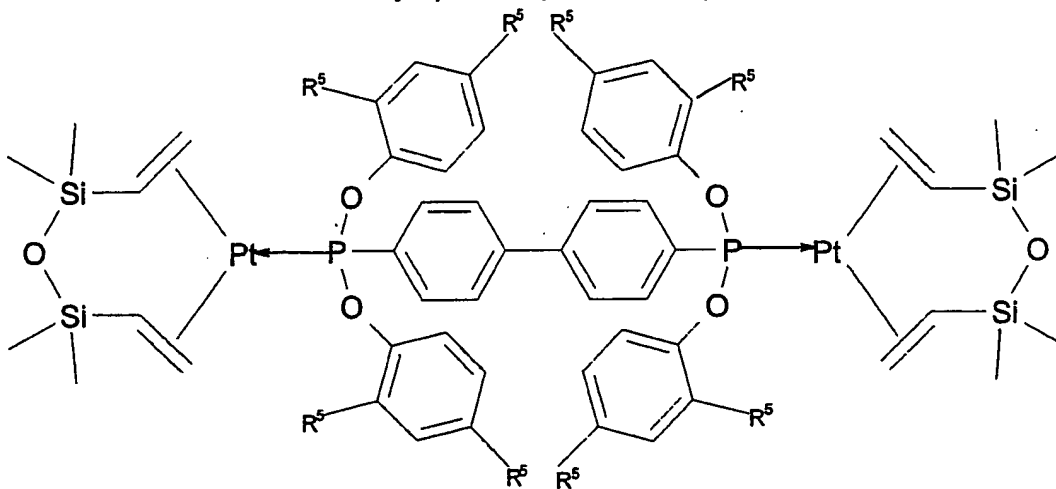
R, R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent un radical alkyl linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryl substitué ou non, notamment :

- iv. un radical alkyl linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,
- v. un radical alkyl comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou
- vi. un radical aryl ou alkylaryl, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à

25

2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

30 Ensemble catalytique comprenant l'espèce chimique suivante :

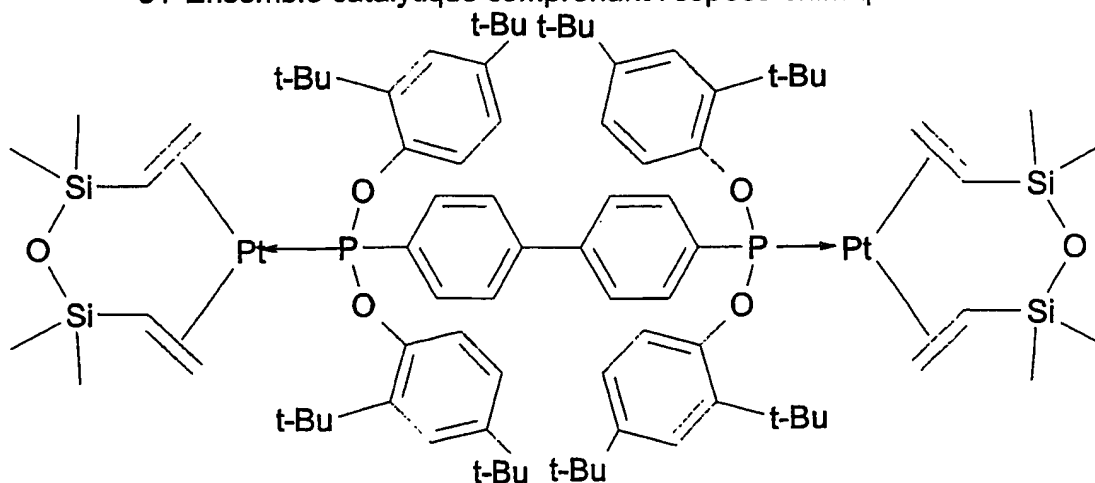


5

dans laquelle les radicaux R^5 , identiques ou différents, de préférence identiques, sont des alkyles linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

10

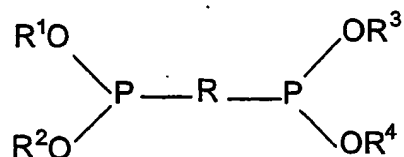
31 Ensemble catalytique comprenant l'espèce chimique suivante :



32 Composition silicone réticulable par hydrosilylation, comprenant au moins un polyorganosiloxane (POS) A porteur d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), au moins un

15

polyorganohydrogénosiloxane (POS) B, un catalyseur d'hydrosilylation et un inhibiteur de formule (I) :



dans laquelle :

5 R, R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent un radical alkyl linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryl substitué ou non, notamment :

vii. un radical alkyl linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,

10 viii. un radical alkyl comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou

un radical aryl ou alkylaryl, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

20 33 Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce qu'elle comporte un catalyseur et un inhibiteur tels que décrits dans l'une quelconque des revendications 20 à 31.

25 34 Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que la composition silicone est du type composition vulcanisable à chaud ou du type vulcanisable à température ambiante.

30 35 Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que le POS A a une viscosité au moins égale à 5.10⁵ mPa.s, de préférence comprise entre 1.10⁶ et 1.10⁷ mPa.s, à 25° C.

- 36 Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que le POS A a une viscosité comprise entre 1.10^4 et 5.10^5 mPa.s.
- 5 37 Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que le POS A a une viscosité comprise entre 100 et 10^4 mPa.s, de préférence entre 1000 et 5000 mPa.s, à 25° C.
- 10 38 Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que le POS B a une viscosité comprise entre 10 et 10 000 mPa.s à 25° C, de préférence entre 50 et 1000 mPa.s.